

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-507000

第2部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)8月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
B 0 5 D 5/12	B	7717-4D	
		7717-4D	
		7717-4D	
C 0 8 J 7/04	A	7310-4F	
C 2 5 D 5/34		9046-4K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-510493	(71) 出願人	アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシ ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ ツング ドイツ デー・10553 ベルリン エラス ムスシュトラーセ 20-24
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)9月11日	(72) 発明者	ベーゼンハルト ユルゲン オットー ドイツ デー・4435 ホルストマルル シ ャーゲルン 23
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)6月9日	(72) 発明者	クラウセン オーラフ ドイツ デー・4400 ミュンスター フォ ン・フェーレン・ヴェーク 29
(86) 国際出願番号	P C T / D E 9 2 / 0 0 7 8 8	(74) 代理人	弁理士 伊藤 武久 (外1名)
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 1 1 8 8 1		
(87) 国際公開日	平成5年(1993)6月24日		
(31) 優先権主張番号	P 4 1 4 1 4 1 6 . 0		
(32) 優先日	1991年12月11日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, S E), C A, J P, K R, U S		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細の固体粒子で表面をコーティングする方法

## (57) 【要約】

本発明は、好適には電気的に非伝導性の表面を、好適には電気的に伝導性の微細な粒子材料でコーティングする方法に関するもので、コーティングされるべき物質を連続して a) ポリマー水溶液 (予備漬液)、b) 微細な粒子材料の分散水溶液に漬ける。この分散水溶液は、更に沈降を防ぐための界面活性剤と分散液の不安定化の制御を確実にするための塩類とを含有している。グラファイトやカーボンブラックのような電気的に伝導性の粒子によるコーティングは、金属の電解作用による析出のための準備において実施されうる。

## 特表平7-507000 (2)

### 請 求 の 範 囲

1. 連続して異なる水溶液に浸漬し、その際、第1の溶液（予備浸漬溶液）が著しく水溶性の高分子物質を含み、第2の溶液が、（a）微細な固体粒子、（b）この固体部分の沈澱を阻止する界面活性な添加物、並びに（c）固体粒子と沈澱を阻止する界面活性剤を含む溶液の含目的な不安定さのための塩類を含むことを特徴とする微細な固体粒子による表面のコーティング方法。
2. 浸漬プロセスの間に水によるすすぎプロセスが挿入されることを特徴とする請求項1の方法。
3. 水が別の極性溶剤によって部分的又は全体的に代用されることを特徴とする請求項1及び2の方法。
4. 固体粒子が電子伝導性であることを特徴とする請求項1～3の方法。
5. 電子伝導性固体粒子での被覆が、電解作用による析出の準備として行われることを特徴とする請求項4の方法。
6. 予備浸漬溶液に含まれる高分子物質が、水溶性タンパク質及び多糖類並びにそれらとともに用いられた自然物の群から選択されることを特徴とする請求項1～3の方法。
7. 予備浸漬溶液に含まれる高分子物質が、単分子単位又は極性特性を有する合成重合体又は重縮合体であることを特徴とする請求項1～3の方法。

特徴とする請求項4、5及び12の方法。

16. 予備浸漬溶液が殺菌作用のある基材と混合されることを特徴とする請求項1の方法。

8. 予備浸漬溶液に含まれる高分子物質が、陽性乃至陰性電荷を有する高分子電解質又は同時に陽性及び陰性電荷を帯びている所謂ベタインであることを特徴とする請求項1～3の方法。

9. 第2の溶液に存在する沈澱を阻止する界面活性剤が、陰イオン性、陽イオン性、アンビバレントな又は無電荷の界面活性剤から選択されることを特徴とする請求項1～3の方法。

10. 第2の溶液に存在する微細な固体粒子が、グラファイトかカーボンブラックからなることを特徴とする請求項1～3の方法。

11. 第2の溶液に存在する含目的な不安定さのための塩類が、1倍、2倍及び3倍の陽性電荷の無機陽イオンのハロゲン化物、明酸塩、炭酸塩、硝酸塩、燐酸塩、硫酸塩及び塩素酸塩の群から選択されることを特徴とする請求項1～3の方法。

12. 固体粒子で覆われるべき物質が合成樹脂又は合成樹脂・複合材料からなることを特徴とする請求項1～3の方法。

13. 合成樹脂の場合にはエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂又はテフロンであり、合成樹脂・複合材料の場合にはガラス樹脂で強化された合成樹脂であることを特徴とする請求項1の方法。

14. 電子伝導性の固体粒子が、導体プレートの穿孔又は使用された電子成分の電解作用による金属皮膜の準備として、用いられることを特徴とする請求項4及び5の方法。

15. 導体プレートの場合に複層・導体プレートであることを

### 明 細 書

#### 微細な固体粒子で表面をコーティングする方法

この発明は、あらゆる種類の表面、特に電子的に非伝導性の表面を、あらゆる高分散性固体粒子で、特に電子的に伝導性の固体粒子でコーティングする方法に関するもので、コーティングされるべき物質を（a）ポリマーの水溶液に、次いで（b）界面活性剤で安定化された電解質含有の固体粒子分散液に漬けることによってコーティングされる。

本発明の対象は、したがって、あらゆる種類の表面にあらゆる種類の高分散性固体粒子で被覆する方法である。本方法のとりわけ特徴的なことは、極めて僅かな量の結合剤ですみ、それ故高分散性固体粒子の、例えば触媒作用による活性や電気的伝導性のような機能と特性が殆ど損なわれないことにある。更に本発明に係る方法の範囲において、低粘性の固体粒子分散液のみが用いられ、その結果、一定な層の厚みを備え非常に細かな構造及び孔も、「べとつく」ことなく、即ち「くっきりした輪郭」で被覆可能となる。

「浸漬塗り」によって表面を「ラテックス塗料」でコーティングすることは、とりわけ金属コーティングの分野で用いられているが、原理的には実用的なあらゆる材料のコーティングに適する広く普及した方法でもある。典型的なラテックス塗料に共通する特徴は、沈澱を阻む助剤が添加されながら微細分割状の固体顔料

が分散する溶剤乃至希釈剤並びに、当該溶剤の気化後にしばしば更に空気乃至高温の補助的作用によってコーティングされるべき表面上に付着し顔料をしっかりと包み込んだ基質を生ずる結合剤である。当然ながら、そのようなラテックス塗料はまた、浸漬とは別の方法によって、したがって例えば吹きつけや塗り込みにによって塗布される。

更に、普通のラテックス塗料の粘性は、コーティング段階によって十分な厚みの並びに十分な量の顔料を備えたフィルムを得るために、とりわけ平滑な表面の塗り込みと浸漬塗りに対して比較的高く「調整」される。その際、欠点として、ほっそりとした構造が生ぜず、また孔が「塞がれ」、あるいは微細な構造のカバーの際に高い溶解ができないということに目をつづらなければならない。

日本特許公告公報63-317096号(Japanischen Patentschrift 63 317 096)において、絶縁体上に導電性の薄層を塗布するための炭素ペーストが記載されている。当該ペーストは微細分割状の炭素を含有している。日本特許公告公報61-202890号に、導体プレート上に熱導体を塗布するための類似のペーストが記載されている。当該ペーストは例えばグラファイト粒子及びアクリル樹脂やエチルセルロースのような結合剤を含有している。炭素とゼラチン又は膠を用いて作られた類似のペーストが日本特許公告公報62-241929号にも記載されている。

ングすることは、確かに成る場合に、電解作用による金属析出に十分に技術的にも有効な表面伝導性をもたらし得る。これは、特に銅張りされた導体プレートでの穿孔に電解作用で金属メッキするのに適する。なぜならば、電解作用による金属析出が、直ぐ近くで、典型的には通電に用いられる銅張りを囲んで周囲約2mmでなお行われる場合には、その適用にとって十分だからである。

もちろん、そのようななお十分な表面伝導性は、電解作用による金属析出が接触点からかなり離れたとできないか、あるいはかなり長い析出時間の後にようやく可能であるという欠点を有するだけではない。電解作用による析出が最初から「完全に平たく」行われない場合には、不可避免的に、例えば接触位置で最大で、普通は不必要で望ましくない厚みを有した「くさび形」のような非常に不均一な厚さの析出が生じる。

それだから表面伝導性を高めることは、遥かに僅かな表面伝導性でもって、電気メッキが原則的に可能であり、それが電解作用による析出の改善された品質において時間と材料を節約する場合に、追求するに値し経済的に重要な目的である。

銅張りされた導体プレートの穿孔の電気メッキに対してはとりわけ、一連の緊密に似かよった方法が知られており(例えば、米国特許公報第4619741号、米国特許公報第4622108号、米国特許公報第4631117号及び米国特許公報第4684560号に記載されている)、その共通の特徴は、(普

炭素と結合剤を備えた「伝導性塗料」は既に非常に以前に普及されている。その例は、例えば「建築物の壁に施されるべき塗布可能な発熱体」(米国特許第4035265号)で、グラファイト又はカーボンブラックが空気硬化する接着剤と組み合わせられて使用されている。ガラス繊維をポリアクリレート乳濁液のカーボンブラック分散液で伝導コーティングすることは、米国特許公報第4090984号に記載されている。布地の伝導コーティングのために、接着剤としてラテックスを含有した溶液のカーボンブラック分散液が米国特許公報第4239794号に記載されている。

伝導性微粒子の分散液でコーティングする際に細かな構造と特に孔とを保持したままにすべき場合に、分散液の粘性とその顔料含有量とを減少しなければならない。しかしながら、それとともに浸漬又は塗り込みによって塗布可能なフィルムの層厚は、対応して僅かとなり、その際、伝導性微粒子と結合した僅かな表面被覆によって、しばしば表面伝導性があまりにも著しく減少する。更に後続の電解作用による金属メッキは、電解作用による金属析出が僅かな表面伝導性の場合には通電のすぐ直後に始まり、かなり長い時間の後にやっと、金属析出によって作用する伝導度の上昇によって、更に「のろのろと進行する」ので、ほんの限定的に可能であるにすぎない。

伝導性の炭素材料の低粘性分散液に浸漬して不導体をコーティ

ングはガラス繊維・エポキシ複合材料の導体プレートからなる)穿孔の絶縁された内壁が分散した微細炭素を含有する溶液に浸漬されて、この炭素の非常に薄い層に被覆されることである。連続処理において、炭素被覆は昇温下で乾燥されることによって定着され、それによって、基層として後続の電解作用による穿孔の銅メッキにとって十分な伝導層が生じる。

導体プレートの穿孔金属メッキに対する上記方法のすべてで、炭素の分散が界面活性剤の使用によって行われることも共通している。炭素で被覆すべき基材の前処理は、米国特許第4619741号、同第4631117号及び同第4684560号の教示に従い、その本質的な構成要素がエチレングリコール及びモノエタノールアミンである浄化及び調節水溶液によって行われる。米国特許公報第4622108号においては、エチレングリコール及びモノエタノールアミンの他に非イオン性の屋潤剤も含有する浄化及び調節溶液が記載されている。

合成樹脂表面に炭素粒子を付着作用する物理化学的根拠は、上記米国特許公報には説明されていない。とりわけ、どのように浄化乃至調節溶液が付着過程に影響を与え得るのかという認識は開示されていない。むしろ浄化乃至調節溶液の使用後に当該溶液の残りを除去するために導体プレートを徹底的に洗うべきことが、幾つかで指摘される(米国特許第4684560号第5欄第64～65行及び米国特許公報第4619741号第5欄第47～

## 特表平7-507000 (4)

48行参照)。

本発明の更に下記の記載において、基材表面を固体粒子で良好に被覆することを達成するために固体分散液に合わされた予備浸漬溶液にいかなる鍵となる機能が選せられたかが詳述される。

固体粒子を基材表面に良好に付着する構成要素を備えた特殊な実効ある予備浸漬溶液も、既に記載されている。例えば、M. A. フッベ(Hubbe, Colloids Surf., 25(1987)325)は、セルロース又はガラスをカチオン性的高分子電解質で前処理することによって、水酸化チタン及びセルロース又はガラスの間の粘着力がファクター30に高まることを記載している。同じようにS. ファーレンネス(Varennex)及びT. G. M. ファンデフェン(Van de Ven)によって(Colloids Surf., 33(1988)63)、ガラス上にラテックス小球の付着を強化することについて、カチオン性的高分子電解質(「catilloc」)で前処理することが報告されている。ファーレンネス及びファンデフェンは、正反対の電荷の間の相互作用としてその検査結果を解釈する。

また導体プレートに炭素粒子で被覆するために、基材をカチオン性的高分子電解質で前処理する原理は既に用いられている(米国特許第4874477号)。

これまで不導体表面上の炭素粒子の付着品質は、未だ十分には解決されていない。

本発明の課題は、不導体表面、とりわけ導体プレートでの穿孔

の内壁における炭素粒子の付着が高められ、コーティングされるべき表面が、コーティング効果を得るためにコーティング剤に含有される第2の成分(B)と相互作用する成分(A)で被覆されるところでのみ、コーティングが選択的に達成されるような方法を提供することである。

この課題は特許請求の範囲の教示にしたがって解決される。

本発明の中心点は、基材表面に分散された粒子の吸着に対するだけでなく、専ら基材表面での局部的凝結に対するプロセスである。基材表面は、そのために、凝結を誘発する物質で被覆されなければならない。この基材誘発された局部的凝結によって、単純な吸着と比べて、表面を目標した非常に大量の粒子が析出される。

もちろん分散液内部に移行する必要のないそのような基材誘発された局部的凝結の成就是、先ず一般的に記載されるべき一連の処理を必要とする。

当該プロセスの成就のための重要点は、a) 基材上の凝結誘発剤及びb) 凝結能力のある分散液の両成分の調整である。要するに、2つの溶液、即ち、予備浸漬溶液及びそれに応じて調整された低粘性流体の固体粒子分散液からなる「2成分方法」である。

この分散液の設定は、安定剤のかんりの使用によって普通なら望ましくなくしばしば不可逆な凝結が可能な限り防止されたこれまでの分散液とは異なって形成されなければならない。本発明に

従う分散液は「かろうじて」安定し、特に選択された電解質を少量添加することによって凝結点に十分近くでもたらされる。

しかしながら、特に良好な結果を達成するためにアニオンの又はカチオンの荷電されるべき安定化した界面活性剤の節約的な使用は、適切な不安定化物質と接触して自発的に凝結する分散液を構成するのは概ね十分でない。本発明に従う方法においてはそれ故、分散液は、各種の添加物によって、方法の諸条件のもとで相境界で凝結が起こるようになり不安定化する。

固体粒子の凝固を防ぐべき界面活性の安定剤の選択は、基材誘発された凝結の機能のために、特に決定的というのではない。公知の安定剤のタイプの殆ど全ては、例えば安定化させるべき固体粒子との相溶性が考慮され、原則的に適する。

同様に、分散液の部分的不安定のために添加すべき塩類(電解質)の選択の場合にも豊富な選択可能性がある。良好な結果は、銅、アンモニウム、ストロンチウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム又はリチウムの炭化物、臭化物、塩化物又はフッ化物で達成されるが、硝酸塩又は硫酸塩も適する。

電解質添加物の典型的な濃度は、0.05 Mol/lであるが、その際、しかしながら使用された安定剤次第で、著しく高い又は低い濃度でも合目的的でありうる。

この分散液に良好に適した溶剤は水であるが、例えば基材側で

の使用障害の際には、水に対する添加物又は専ら他の溶剤として、例えばアルコール類又はケトン類が使用されうる。

基材により誘発される凝結の原理により種々の表面に沈着することのできる微細分割状の固体の選択は制限されない。種々の炭素材料に加えて、例えばシリカ(SiO<sub>2</sub>)やタングステンブルー(HfWO<sub>3</sub>)のような微細分割状の酸化物、あるいはMoS<sub>2</sub>のような成層化合物も基材により誘発されて凝結することができる。

その分散液の専ら内部又は主として内部における凝結、それ故、その破壊を避けるためには、その凝結を開始させる物質が基材表面に付着したまま留まっていなければならない。これはとりわけ、その表面から少なくとも非常にゆっくりとしか離脱できず、それによって起こりうる離脱プロセスが生じた凝結によって「追い越される」ようなポリマー性凝結開始剤により行われる。更にこのような巨大分子は一般に、その寸法により予想されるであろうよりも遥かに僅かな表面積しかカバーしない。と言うよりはむしろ、しばしばこれらの分子のかんりの部分が「ループ」又は「触手」の形状で溶液内部に突出し、それによって、それ以外は類似した特性を有する小さな分子に比して、その有効性の劇的に高められた「到達範囲」が条件付けられている。

基材誘発される凝結のための基材に対する凝結開始性前処理には多数の水溶性ポリマーが適していることが実証されており、その際、電荷の存在やその陰陽性は明らかに特別な役割を演じてい

## 特表平7-507000 (5)

ない。良好な結果はゼラチンで得られたが、また同様に溶解度を改善するために特定の数のアンモニウム基を有しているポリアクリレート（例えばBASF社のBasoplastの各型等）を用いても得られた。また例えばアルブミン類のような他の水溶性ペプチド類も適している。

上述の、一般に僅かなカチオン性の電荷密度を有している高分子量物質に加えて、更に多くの他のカチオン性電荷の高分子電解質も凝結開始剤として非常によく適しており、例えばアクリルアミド又はメタクリルアミドと、アミノアクリレートの塩類乃至第4級化生成物又は単純アミノ基乃至置換アミノ基を有する高分子電解質との共重合体等である。このような種類の多数の化合物が「凝固剤」として市販されており、例えばSuperfloc (American Cyanamid社)、Eladurin (Akzo社)、Sedipur (BASF社)、Magnafloc (Allied Colloids社)、Nalcolyte (Nalco社)、Sanfloc (Sanyo社)又はSeparan (Dow Chemical社)等の商品名を有している。

驚くべきことに、比較的低い電荷密度 ( $< 0.5 \text{ meq/g}$ ) を有するカチオン性の高分子電解質が比較的高い電荷密度を有するものよりも良好な凝結開始剤であることが実証されることが見出された。これは、「カチオン性表面」とアニオンの安定化された固体粒子との間の静電的相互作用が単純にその付着の原因となるものではないということを示唆している。

た固体粒子との組み合わせ（実施例3及び10を参照）によって凝結を引き起こすことができるという事実にある。

全く同様に、アニオンの安定化された固体粒子もアルギン酸塩又はカルボキシメチルセルロースナトリウム塩のようなアニオン性の凝結開始剤を用いて種々の基材の上で凝結させることができる（実施例2及び5を参照）。

このような事情から、荷電的に中性の凝結開始剤を用いても同様にアニオンの又はカチオンの安定化された固体粒子を種々の基材の上で凝結できるということも、もはや驚くべきことではない（実施例4、7、8、9、11及び14を参照）。

固体粒子の基材により誘発される凝結によってコーティング可能な基材材料：

基材により誘発される当該凝結法はしたがって、そのコーティングされるべき物質の諸特性については殆ど差別的でなく、即ち、實際上全ての物質を本発明に従う方法でこのようにしてコーティングすることができる。実際には、基材の材料は凝結過程に際して制限されるだけの役割しか演じない。この過程の達成のために満たされるべきただ一つの前提条件は、その基材表面を凝結開始剤で十分に被覆することである。

この前提条件は種々の水溶性ポリマーによって實際上全ての基材の上で満たすことができる。疎水性のTPFEでさえ、疎脂肪性のTPFE（テフロン）と同様に凝結開始剤ゼラチンの水溶液

しかしながらこれは、決してカチオンの荷電した高分子量物質だけが凝結開始剤として適しているということではない。一連の荷電を有しない水溶性の巨大分子を用い、即ち、例えば小さ過ぎない平均分子量（とりわけ $> 100000$ ）のポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン類又はポリビニルアルコール類（例えばHoechst社のMowiolの種々の型等）を用いて、カチオン性の高分子電解質のそれと匹敵する結果を得ることができる。他の適当な非荷電巨大分子は、例えばポリエチレングリコール類及びポリエチレングリコールエーテル類、エピクロロヒドリン・イミダゾール付加生成物類、ポリビニルイミダゾール類、例えば寒天、澱粉、ペクチン又はデキストランのような多糖類、及び例えばアルギン酸のような糖ポリマーである。

最後に、アニオン性荷電を有する高分子量物質を用いても成る凝結開始作用を得ることができる。その例は、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、あるいは「アルギン酸」のナトリウム塩、マンヌロン酸とグルクロン酸との共重合体である。他の適当なアニオン性荷電の高分子量物質は、例えばポリアクリル酸のようなポリカルボン酸類又は例えばポリビニル燐酸のようなアルカリ塩類である。

本発明に基づく効果が単純に、対抗する粒子の静電的吸引に基づかないという示唆は、例えばpH約3、2におけるゼラチンのようなカチオン性凝結開始剤の同じくカチオンの安定化され

に浸漬した後で、引き続いて水ですすいだ後でも、その表面上に充分な量の凝結開始物質を維持しており、したがってこれは本発明に従うカーボンブラック分散液の中に浸漬したときに密なカーボンブラック層で覆われる。

他の、例えばエポキシド類、ポリアミド類、ポリイミド類、フェノール樹脂類、ABS樹脂のような極性の合成樹脂、あるいは例えばポリエチレン類及びポリプロピレン類のような非極性の合成樹脂も、金属やガラスと同様に固体粒子で被覆することができる。

領域選択的な被覆が望まれる場合には、これはポリマー溶液の中に浸漬するときに既に対应的にマスキングすることによって達成することができる。ここで被覆された領域は第2の浸漬段階において凝結した粒子によって覆われない。特定の場合には、基材選択的な被覆をも達成することができる。この凝結過程の僅かな基材特異性のために、いずれにしてもこれは後処理によってのみ実現することができる。

本発明に基づき基材により誘発されるこの凝結の機構が単純に、（例えば陽荷電を有する吸着されたポリマーによる）基材表面上の電荷と（例えば陰荷電を有するアニオン性界面活性剤によってもたらされる）固体粒子上の反対電荷との間の相互作用としては解釈できないということは驚くべきことであり、そして注目すべきことである。

実施例は、驚くべきことに、基材により誘発される凝結が、その基材表面と懸濁している粒子とが同符号の電荷で荷電されているか、あるいはまた実際上荷電されていないときにも起こりうることを示している。実際には、(カチオン性、アニオン性及び中性のポリマーによる) 基材の被覆と、それら懸濁している粒子のための安定剤(カチオン性、アニオン性及びアンビバレントな界面活性剤)との、殆ど全ての組み合わせを用いて、基材により誘発された凝結の効果を、それぞれ異なった良好な結果とともに、はっきりと観測できた。とりわけ固体分散液の安定化のためには電荷を有する界面活性剤が非荷電のものよりも、より良好であることが実証されている。

基材の上に吸着されているポリマーの電荷があまり重要でないことは、基材表面(エポキシド)上のカチオン性ポリマー(アクリルアミド系高分子電解質)とアニオンの(Acrosol OT、Cyanamido社)安定化されたカーボンブラック分散液(Furnacerub Printex L 6、Degussa社)との組み合わせにおいて、減少した電荷密度とともにそのカチオン性ポリマーの比較的高いカーボンブラック被覆が見出されることによって証明される。

低分子量のものに比しての高分子量の凝結開始剤の決定的な利点は、基材表面上でのその良好な付着力にあり、これは既に多数の可能な配位位置によって統計的に与えられている。その上、表面上に吸着された高分子量物質は、「ループ」及び「触手」に

よってその溶液の中へかなり突出し、その結果、その作用は直接表面だけに限定されない。

基材により誘発される凝結に適したこの「ぎりぎりに」安定化された分散液の本質的な構成要素の1つは、その電解質の含有量である。電解質の含有量が上昇するにつれて、そのコロイド状分散液の安定性は、最終的に或る臨界的な凝結濃度に達するまで低下する[例えば、J. Gregory: "Material Science Forum" 25/26 (1988) 125 参照]。この分散液の「ぎりぎりの」調節に適した電解質濃度は実験的に求められなければならないが、その際、その電解質の選択は格別重要ではない。重要なことは、その分散液が、一方においてその凝集限界(Flockungsgrenze)に充分近い状態になっており、その際、他方において充分な安定性がなお保証されていないということである。

特に驚くべきことは、電解質の添加で故意にその凝集限界に近い状態にされている分散液によって技術的に確実にかつ良好に制御できるプロセスを実施することができるということである。しかしながらその安定性の枠は実際においては、一方において、その電解質含有分散液がなお維持でき、しかも他方において、凝結開始剤との接触において自発的凝結が起こるように直ちに設定される。

基材により誘発される凝結の方法によれば、簡単な吸着に依る方法で可能なものよりも本質的に厚い固体粒子層を沈着させるこ

とができることは既に上記に詳述したとおりである。例えば電子伝導性粒子からなるコーティングのより高い電気伝導度がこれと結び付いている。更に、基材により誘発される凝結の本発明に従う方法は、全ての表面に、特にエポキシ樹脂、ポリイミド類及びPTFE(テフロン)にすら、適用できる。

更にまた、本発明に従う凝結は一般的に不可逆なプロセスであり、したがって一旦沈着した固体粒子は直後に続くすすぎ過程に耐えるのに十分なほど強く付着していることに言及すべきである。このようなすすぎ過程は実際技術においては前後に続く種々異なった溶液を用いるときの「キャリーオーバー」の排除のために欠かすことができない。分散液中での浸漬による固体粒子での基材被覆のための競合方法は、それに比べて、すすぎ過程又は後続の電解作用による金属析出を行う前に、コーティングの追加的な熱的後処理を必要とする(例えば米国特許第4874477号及び米国特許第4622108号参照)。

この不可逆的凝結に伴う固体粒子よりなる層の「すすぎ抵抗性」のもう1つの利点は、特に厚い層を構築する目的でのこの過程の繰り返し可能性にある。即ち、例えば例8に記載された溶液(A:ゼラチンを含む予備浸漬溶液、B:すすぎ水、C:塩化カリウムを添加したカチオンの安定化したカーボンブラック分散液)を用い、浸漬順序A-B-C-B-A-B-C-B-A-B-C・・・等によって、連続的に厚いカーボンブラック層をその基材上に

作り上げることができる。

分散液(段階C)でのコーティングの後に絶縁体層を生じる溶液(I)中での中間浸漬を行う場合には、多重コーティングもまた可能である。これには、例えばポリアクリレートの変換溶液のような比較的高粘性のポリマー分散液が適している。このような絶縁中間層を備えた多重コーティングはコンデンサーを作り上げる。

本発明にしたがう方法の別の利点は、健康や環境に対する危険を全く引き起こさないような物質により作業することにある。そのポリマー凝結開始剤は大部分が文字通り「可食性」であり、そして食品工業において広く用いられている(例えばゼラチンやカルボキシメチルセルロース)。微細分割状固体のための安定剤としての界面活性剤の非危険性も殆どの場合に(例えば外用保健薬において)長期間問題なく実用されたことによって実証されている。その上に当該方法には有機溶剤を用いない。

本発明に従い担持材を高分散性固体からなる機能層で被覆することが、この発明の枠内で専ら基材誘発された凝結の方法を利用しながら行われる。従来のコーティング方法に対し、当該方法での利点は、種々の装置で有利な製造を可能とし、その際、機能層での少量の結合剤が決定的な利点である。

例えば細かく分かれた金属、酸化物又は錯化合物のような例えば触媒作用による活性固体は、担持材上での触媒作用による活性

をそのまま維持しながら、引き上げられて、その場合に、基材により誘発された凝結のプロセスが可能で、実際に、全ての担持材と全ての分散可能な固体とを用いることが特に有利である。かくして、例えば箔片、膜材、繊維材料、発泡プラスチックを触媒作用で活性な物質で被覆することができる。

基材を触媒で機能化するための典型的な例は、コロイド状のパラジウム酸化錫の触媒での被覆に示される。そのような触媒は、外部電流のない(außenstromlose)金属メッキを金属イオンと還元剤の溶液から導くために、技術的に提供される。金属の還元はコロイド状パラジウムで行われる。この方法によって、例えば合成樹脂の金属メッキは、十分な量のパラジウム酸化錫の触媒が合成樹脂表面にもたらされる場合に、可能である。

合成樹脂(例えばエポキシ樹脂)があるいはむしろ硫酸ガラスをポリマー(例えばゼラチン)の水溶液に予め浸漬した後に、所謂基材は、コロイド状のパラジウム酸化錫の触媒(Novigant(R) AK I (Schering AG社))の電解質含有の溶液との接触の際に、予備浸漬段階のない場合よりも、遥かに密に又は迅速に触媒で被覆されることが明らかになった。そのように得られた被覆は比較的すばらしい耐久性があるので、そのように被覆された基材は、外部電流のない金属メッキを生じる別の溶液で処理される。全ての過程は、触媒での被覆のために時間浪費が短縮されることで著しく早められる。

には、比較的大量に析出された粒子が重要である。しかしながら少量の絶縁効果のある結合剤でも有利に効果を奏す。

固体粒子からなるそのような層の高い伝導性は、極端に電子工学的又は電気化学的装置の構築も可能とする。そして凝縮物が良好な伝導性及び絶縁性層の交互塗布によって生み出され、その際、絶縁層が例えば可溶性乃至分散性の合成樹脂の吹きつけによって実現しうる。

絶縁層は濃縮され乃至「定着された」又はポリマーの電解質溶液の特性も有する。この場合、導体層及び電解質層の交互塗布によって、電解質凝縮物乃至電池及び蓄電池が生じる。

例

次の例によって本発明の方法を説明する。

例 1

熱硬化性エポキシ樹脂からなる任意に形成された被加工物は、先ず0.5%のArkopal N 150 (HOECHST社)と5%の硫酸とを含有した水溶液中で2分間超音波によって浄化される。そしてプレートは、イオン除去された水でのすすぎ後に、30秒間水平に揺すられながら25℃のMawiol 8-88 (HOECHST社)の0.2%水溶液中で前処理される。溶液の製造は50℃で攪拌しながら固体を溶かすことによって行われる。

イオン除去された水でプレートをすすいだ(30秒)後、1%水性分散液からなるFurnacross Prinlex L 6 (DEGUSSA社)での

固体粒子での装飾的なカバーも、基材により誘発された凝結の原則に従い、容易に可能である。しばしばごくありきたりにのみ摩擦に対して抵抗力があり固体粒子で被覆された表面の保護のために、むしろ透明な保護ワニス推奨される。ガラスに色調を与えることは、基材により誘発された凝結の原則に従い、例えば非化学量論的な酸化タングステン、 $WO_x$ で又は硫酸モリブデンで被覆することによって可能である。とりわけ $WO_x$ のような非化学量論的な酸化物で被覆することは、そのような層の色又は透明度が電気化学的ポテンシャルによって変化し、それによって例えば電気的に「制御可能な」遮光ガラスが作りだされるので、非常に興味をひくものである。

例えば珪素ゲル( $SiO_2$ )のような吸収剤の塗布によって、製造のためにクロマトグラフィによる薄層引き延ばしを用いられ、ガラスのような平滑な基材上で、そのような薄層板が非常に僅かな層厚で保持される。当然ながら、基材により誘発された凝結の原則は、特有の吸収剤で大きな表面の多孔質材を被覆することにも用いられる。そのような装置は、例えばガスと液体の浄化と分離の領域において重要である。

高分散性の伝導性固体の基材誘発された凝結によって、(溶液中に分散された粒子を使った在来コーティングに比べて)相当に良好な伝導性コーティングが生じる。これはとりわけ(凝結開始剤の溶液に中間浸漬して)繰り返し被覆することが行われる場合

吸着被覆が行われる。カーボンブラック分散液はカチオン的に、0.05 mol/lの塩化カリウムと0.025 mol/lのエタノールも含有した $3.2 \times 10^{-3}$  mol/lのヘキサデシルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)によって安定化される。当該分散液の製造のために、先ず $H_2O$ とCTABとが用意され、その際、界面活性剤は98部の $H_2O$ に各1部のCTABとエタノールの溶液の状態で加えられることとなる。その中にカーボンブラックが攪拌されながら入れられ、次いで15分間、超音波を用いて分散される。そして1Mの塩化カリウム溶液が攪拌されながら加えられ、当該分散液は最終容量に満たされ、最終的に更に5分間、超音波洗浄される。コーティングは30℃の浴温度で水平に揺すられながら(ストローク:4 cm、振動数:75 min<sup>-1</sup>)行われ、コーティング時間は5分である。次いでイオン除去された水で洗浄される。

結果として生じた薄いカーボンブラック層は被加工物全体にわたって均一に広がる。乾燥した層の電気抵抗は二次平面に関しておおよそ105 Ωである。層抵抗の規定は同一材料の標準対象において行われる。その際、それぞれ1 mm、0.8 mm及び0.5 mmの径の10個の穿孔を有し、2.8 cm×1.45 cmの大きさの両面で銅覆いされたエポキシ樹脂の導体プレート(厚み0.17 cm)が対象となる。このプレートは同じように浄化され、工作物のように炭素でコーティングされる。プレートの乾燥

## 特表平7-507000 (8)

の後、銅表面の間に生じる抵抗  $R$  が測定される。二次平面に関した抵抗  $R_{qu}$  はこれから次式に従い計算される。

$$R_{qu} = R \times [2 \times (2.8 + 1.45) + 10 \times (0.1 + 0.08 + 0.05)] \div 0.17 \quad [\Omega]$$

$$= R \times 92.5 \quad [\Omega]$$

### 例 2

ガラス繊維補強されたエポキシ樹脂プレートは、例 1 に対応したすずぎに従い、25℃のカルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩 (FLUKA) の 0.2% 溶液中で 30 秒間、水平に揺すられながら前処理される。溶液の製造は、70℃で攪拌されながら固体を溶解することによって行われる。次いで、イオン除去された水で 30 秒間洗浄される。

例 1 のように、Printex L 6 で表面がコーティングされる。しかしながら、結果として生じた均一のカーボンブラック層は比較的薄く、例 1 に対応して算出された抵抗  $R_{qu}$  は、乾燥後、105 ~ 106  $\Omega$  になる。

### 例 3

ABS 樹脂からなる被加工物が例 1 のように浄化され、イオン除去された水で洗浄される。前処理が、0.2%ゼラチン溶液 (pH 3.2) 中で 30 秒間、水平に揺すられながら行われる。浴沈殿のためにゼラチン (FLUKA) が 10 分間の膨潤化後に先ず加熱されながら溶解され、次いで 5 時間 10℃で保たれ、その後 20℃に加温される。

ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂からなるプレートが例 1 に対応して浄化される。イオン除去された水でのすずぎ後、当該プレートはアルギン酸ナトリウム (SIGMA) の 0.2% 溶液中で、25℃で 30 秒間、水平に揺すられながら前処理される。次いで、イオン除去された水で再び 30 秒間、洗浄される。

カーボンブラック Printex L 6 で表面を被覆することが引き続き行われ、しかも例 4 のようにアニオンの安定化された同一の分散液からなる。均一な薄い層の例 1 に対応して規定された抵抗は、乾燥後、 $R_{qu} \approx 106 \Omega$  になることが判明する。

### 例 6

ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂からなるプレートが、例 1 に対応して浄化される。イオン除去された水でのすずぎ後、当該プレートはカチオンの凝集剤 Superfloc C 491 (CYANAMID 社) の 0.01% 溶液中で、25℃で 30 秒間、水平に揺すられながら前処理される。次いで、イオン除去された水で 30 秒間、洗浄される。

例 4 に対応してアニオンの安定化した分散液からなるカーボンブラック Printex L 6 で表面を被覆することが引き続き行われる。カーボンブラックコーティングの例 1 に対応して規定された抵抗は、乾燥後、 $R_{qu} \approx 105 \Omega$  になることが判明する。

### 例 7

ガラスからなる被加工物は、0.5%の Arkopal N 150 と 1%

イオン除去された水でのすずぎ後、被加工物は例 1 と同じようにしてコーティングされるが、ここでは SIGRI 社の黒鉛化されたカーボンブラックが用いられる。例 1 に対応して製造されたカチオンの安定化した分散液は、次の組成：カーボンブラック 1%、CTAB 2.5  $\times 10^{-3}$  mol/l、塩化カリウム 0.07 mol/l、エタノール 0.02 mol/l を有する。

### 例 4

ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂からなるプレートが例 1 に対応して浄化され、イオン除去された水で洗浄される。次いでポリアクリル酸アミド (ALDRICH) の 0.2% 溶液中で、25℃で 30 秒間、水平に揺すられながら前処理される。溶液の製造は 90℃の温度で攪拌しながら固体を溶解することによって行われる。その後、イオン除去された水で再び 30 秒間、洗浄される。

カーボンブラックの Printex L 6 で被覆することは例 1 に対応して行われるが、分散液は Aerosol OT (CYANAMID 社) でアニオンの安定化される。1%カーボンブラック分散液は、2.7  $\times 10^{-3}$  mol/l の Aerosol OT と 0.04 mol/l の塩化カリウムとを含有する。分散液の製造は例 1 に対応して行われるが、界面活性剤はまじり物のない水溶液として存在する。

結果として生じる層は、非常に薄く均一である。乾燥した層の例 1 に対応して規定された抵抗  $R_{qu}$  は約 106  $\Omega$  である。

### 例 5

の苛性ソーダ水合物を含有した水溶液中で、5 分間、35℃の温度で超音波によって浄化される。イオン除去された水でのすずぎ (30 秒) 後、30 秒間、ポリビニルピロリドン (FLUKA) の 0.2% 溶液の中に浸漬される。次いで、再びイオン除去された水で洗浄される。

1:9 の比に希釈され、その後超音波で 15 分間処理された分散液「Aquadag」(ACHESON) からコロイド状グラファイトを析出することが引き続き行われる。当該析出は 5 分間、25℃で水平に揺すられながら行われる。極端に薄く均一な全表面を覆うグラファイト層が形成される。

### 例 8

穿孔 (径 < 1 mm) を備え両側を銅メッキされたエポキシ樹脂の導体プレートは、0.5%の Arkopal N 150 (HOECHST 社) と 5%の硫酸を含有した水溶液中で浄化される。浄化時間は超音波を同時に使用する場合、2 分になる。そしてプレートは、イオン除去された水でのすずぎ (30 秒) 後、0.2%のゼラチン溶液中で同様に 30 秒間、前処理される。溶液の製造は、例 3 に対応して行われるが、追加的に苛性ソーダ水合物の添加によってゼラチン溶液の pH 値が pH 7.0 に高められる。次いで、イオン除去された水で 30 秒間、洗浄される。

当該プレートは例 1 に対応してカチオンの安定化した分散液において Printex L 6 をコーティングされる。しかしながら当該



## 特表平7-507000 (9)

分散液は次の組成：0.25%のPrintex L 6、 $8 \times 10^{-4}$  mol/lのCTAB、0.05 mol/lの塩化カリウム及び $6.3 \times 10^{-3}$  mol/lのエタノールを有する。コーティングに引き続いて、イオン除去された水で洗浄される。

銅表面も表面がエポキシ樹脂とガラス繊維から構成される穿孔内壁も、薄いカーボンブラック層で完全に且つ均一に覆われる。乾燥した層の例1に対応して算出された抵抗は $R_{Qu} \approx 105 \Omega$ になることが判明する。

### 例 9

穿孔（径<1mm）を備え両側を銅メッキされたエポキシ樹脂の導体プレートは、例8に対応して浄化され、ゼラチン溶液（pH7）中で前処理される。

当該プレートは例4に対応してアニオンの安定化した分散液においてPrintex L 6をコーティングされる。しかしながら当該分散液は次の組成：1%のPrintex L 6、 $2.7 \times 10^{-3}$  mol/lのAerosol OT及び0.04 mol/lの硝酸アンモニウムを有する。

例8のように、ここでも全表面が薄いカーボンブラック層で均一に覆われる。乾燥した層の電気抵抗 $R_{Qu}$ は $105 \Omega$ 以下である。

### 例 10

穿孔（径<1mm）を備え両側を銅メッキされたエポキシ樹脂

超音波によって浄化される。当該プレートは、例3に対応してゼラチン溶液（pH3.2）中で前処理され、次いでイオン除去された水で洗浄される。

0.04 mol/lの塩化カリウムも含有した1%の水性分散液から析出することによって、コロイド状の二酸化珪素（Aerosil 200、DEGUSSA社）での被覆が引き続き行われる。分散液の製造は超音波を用いて行われる。コーティングのために、前処理されたプレートは、水平に揺すられながら2分間、当該分散液（ $T = 30^\circ\text{C}$ ）中に浸漬される。イオン除去された水でのすすぎ後、今一度ゼラチン溶液中に浸漬され（30秒）、再び洗浄され、その後2度、Aerosil分散液中に浸漬することによってコーティングされる。この処理はなお3度繰り返される。肉眼で認識可能なAerosil 200での表面の緊密な被覆が結果として生じる。

### 例 13

ガラスプレートが、例12のように浄化される。イオン除去された水でのすすぎ（30秒）後、例8に対応して、ゼラチン溶液（pH7）中で前処理され、洗浄される。そして当該プレートは、 $25^\circ\text{C}$ で5分間、水平に揺すられながら、0.04 Mの塩化カリウム水溶液でのタングステンブルーの分散液に浸漬される。イオン除去された水でのすすぎ後、タングステンブルーでのガラス表面の緊密な被覆が認識される。

300 mlの分散液の製造のために、4 gの酸化タングステン

の導体プレートは、例3に対応して浄化され、ゼラチン溶液

（pH3.2）中で前処理される。イオン除去された水でのすすぎ後、当該プレートは例1に対応して、カチオンの安定化した分散液からPrintex L 6を析出することによって、コーティングされる。しかしながら当該分散液は次の組成：1%のPrintex L 6、 $3.2 \times 10^{-3}$  mol/lのCTAB、0.025 mol/lのエタノール及び0.08 mol/lの塩化カルシウムを有する。

ここでも、全表面は薄いカーボンブラック層で均一に被覆される。乾燥した層の電気抵抗 $R_{Qu}$ は約 $105 \Omega$ である。

### 例 11

ポリエチレンからなる被加工物は、例1に対応して浄化され、Mowiol 8-88中で前処理される。イオン除去された水でのすすぎ後、被加工物は例4に対応してアニオンの安定化した分散液中でPrintex L 6でコーティングされる。しかしながら当該分散液は次の組成：1%のPrintex L 6、 $2.7 \times 10^{-3}$  mol/lのAerosol OT及び0.04 mol/lの硫酸カリウムを有する。

付着する分散液の洗い落とし後、表面の均一な黒化をもとにしてカーボンブラックでの被覆が認識される。

### 例 12

ガラスプレートが、0.5%のArkopal N 150と0.5%の苛性ソーダ水和物を含有した水溶液中で、2分間、 $30^\circ\text{C}$ の温度で

(VI)が、亜鉛と過剰の濃硫酸とに混合される。約90分後、紺〜紫に色づいた懸濁液が濾過され、残液はイオン除去された水で洗われ、12 mlの1 M塩化カリウム溶液を加えられ、そしてイオン除去された水で最終容量に補充される。次いで、15分間、超音波で分散される。

### 例 14

ガラスプレートが、例12のように浄化される。イオン除去された水でのすすぎ（30秒）後、例8に対応して、ゼラチン溶液（pH7）中で前処理され、洗浄される。その後当該プレートは、 $25^\circ\text{C}$ で5分間、水平に揺すられながら、硫化モリブデン（IV）の水性分散液（粒子径<1 $\mu\text{m}$ ）中に浸漬される。当該分散液は次の組成：1%の硫化モリブデン（IV）、 $1.1 \times 10^{-3}$  mol/lのAerosol OT、0.04 mol/lの塩化カリウムを有し、分散は超音波を用いて行われる。イオン除去された水でのすすぎ後、プレートは同様にして今一度、ゼラチン溶液中で前処理され、洗浄されて2度当該分散液に浸漬される。この流れは今一度繰り返される。

イオン除去された水でのすすぎ後、硫化モリブデン（IV）でのガラス表面の緊密な被覆が認識される。

### 例 15

ガラスプレートが、0.5%のArkopal N 150と0.5%の苛性ソーダ水和物を含有した水溶液中で、2分間、 $30^\circ\text{C}$ の温度で

## 特表平7-507000 (10)

超音波によって浄化される。当該プレートは、例3に対応してゼラチン溶液（pH 3.2）中で前処理され、次いでイオン除去された水で洗浄される。

0.04 mol/l の塩化カリウムも含有した1%の水性分散液から析出することによって、コロイド状の二酸化珪素（Aerosil 200、DEGUSSA社）での被覆が引き続き行われる。分散液の製造は超音波を用いて行われる。コーティングのために、前処理されたプレートは、水平に揺すられながら2分間、当該分散液（T=30℃）中に浸漬される。イオン除去された水でのすすぎ後、今一度ゼラチン溶液中に浸漬され（30秒）、再び洗浄され、その後2度、Aerosil分散液中に浸漬することによってコーティングされる。この処理はなお3度繰り返される。肉眼で認識可能なAerosil 200での表面の緊密な被覆が結果として生じる。

### 例 16

ガラスプレートが、例12のように浄化される。イオン除去された水でのすすぎ（30秒）後、例8に対応して、ゼラチン溶液（pH 7）中で前処理され、洗浄される。そして当該プレートは、25℃で5分間、水平に揺すられながら、0.04 Mの塩化カリウム水溶液でのタングステンブルーの分散液に浸漬される。イオン除去された水でのすすぎ後、タングステンブルーでのガラス表面の緊密な被覆が認識される。

300 mlの分散液の製造のために、4 gの酸化タングステン

(VI) が、亜鉛と過剰の濃縮塩酸とに混合される。約90分後、紺〜紫に色づいた懸濁液が濾過され、残滓はイオン除去された水で洗われ、12 mlの1 M塩化カリウム溶液を加えられ、そしてイオン除去された水で最終容量に補充される。次いで、15分間、超音波で分散される。

### 例 17

ガラスプレートが、例12のように浄化される。イオン除去された水でのすすぎ（30秒）後、例8に対応して、ゼラチン溶液（pH 7）中で前処理され、洗浄される。その後当該プレートは、25℃で5分間、水平に揺すられながら、硫化モリブデン（IV）の水性分散液（粒子径<1 μm）中に浸漬される。当該分散液は次の組成：1%の硫化モリブデン（IV）、 $1.1 \times 10^{-3}$  mol/l のAerosil OT、0.04 mol/l の塩化カリウムを有し、分散は超音波を用いて行われる。イオン除去された水でのすすぎ後、プレートは同様にして今一度、ゼラチン溶液中で前処理され、洗浄されて2度当該分散液に浸漬される。この流れは今一度繰り返される。

イオン除去された水でのすすぎ後、硫化モリブデン（IV）でのガラス表面の緊密な被覆が認識される。

### 例 18

ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂プレートが、次の方法流れに従い、化学的に銅メッキされる。

1. 超音波浄化	25℃
2. すすぎ	25℃
3. 凝結開始剤 <sup>1</sup>	20℃
4. すすぎ <sup>1</sup>	25℃
5. 活性化（Noviganth AK I） <sup>1</sup>	25℃
6. すすぎ <sup>1</sup>	25℃
7. 定着（Noviganth AK II） <sup>1</sup>	45℃
8. すすぎ <sup>1</sup>	25℃
9. 化学的銅（Noviganth HC） <sup>1</sup>	30℃
10. 加圧空気浄化	20℃

1 この作業段階は水平に往復運動されながら行われる。

超音波浄化のために、0.5%のArkopal N 150（Hoechst社）と5%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含有した水溶液が用いられる。処理時間は2分である。すすぎ段階（30秒）がイオン除去された水で行われる。

凝結開始剤は、0.2%のゼラチン水溶液（高いゲル強度；Fluka；カタログナンバー48724）である。当該溶液の製造のために、10分間の膨潤の後、ゼラチンは先ず60℃で溶解され、次いで7℃で5時間そのまま維持され、その後20℃に温められる。

作業段階、活性化と定着は、パラジウム源（Palladiumquellen）でのコーティングに役立つ。溶液は次の組成を有する。

活性化剤：25 ml/l のNoviganthR AK I + 300 ml/l の塩酸 + 675 ml/l の水（イオン除去）2  
定着剤：100 g/l のNoviganthR AK II + 950 ml/l の水（イオン除去）2

Schering AG社、ベルリン

Noviganthは、シエリングAG社（ベルリン）の製品である。

混合順序：水、塩酸、NoviganthR AK I

化学的銅メッキのための溶液は次の組成を有する。

40 ml/l の出発溶液NoviganthR HC + 8 g/l の水酸化ナトリウム + 0.4 ml/l の安定剤NoviganthR HC + 15 ml/l の還元溶液 Cu + 940 ml/l のH<sub>2</sub>O（イオン除去）

作業段階3（凝結開始剤）と5（活性化）の処理時間は変化する（表1参照）。試験結果の点検のために銅層の抵抗が測定される。

表1：ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂プレートの化学的銅メッキ

プレート	凝結	活性化剤	定着剤	化学的銅	R [Ω/平方]
1 a	—	30秒	3分	1分	8.9
1 b	30秒	30秒	3分	1分	4.5
2 a	—	1分	3分	1分	5.5
2 b	30秒	1分	3分	1分	3.9
3 a	—	3分	3分	1分	2.2
3 b	30秒	3分	3分	1分	2.1

特表平7-507000 (11)

に銅層が付着することは勿論すべての場合に僅かばかりである。

4 a	—	5 分	3 分	1 分	1. 9
4 b	30 秒	5 分	3 分	1 分	1. 8

表 1 から明らかなように、凝結開始剤の使用によって、活性化の時間は短縮化される。長い活性化時間の場合には、凝結開始剤の利点は平均化する。

例 19

ガラスプレートが例 1 に対応して化学的に（還元的に）銅メッキされる。この際、作業段階 3（凝結開始剤）、5（活性化）、7（定着）及び 9（化学的銅）の処理時間は変化する（表 2 参照）。試験結果の検査は視覚的チェックにより行われる。

表 2：ガラスプレートの化学的銅メッキ

プレート	凝結開始剤	活性化剤	定着剤	化学的銅
1 a	—	3 分	3 分	3 分
1 b	1 分	3 分	3 分	30 秒
2	1 分	3 分	3 分	1 分
3 a	—	5 分	5 分	3 分
3 b	1 分	5 分	5 分	30 秒

ゼラチンで前処理されていないプレート 1 a と 3 a は、凝結開始剤で前処理されたプレート 1 b、2 及び 3 b よりも、薄いパラジウムの被覆を有する。その結果として、プレート 1 a 及び 3 a に、薄く、凝集付着の銅層のみが析出する。他方、プレート 1 b、2 及び 3 b の場合、銅の緊密な被覆が保証される。ガラス表面上

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第184条の8)

平成 6 年 6 月 9 日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 国際出願番号

PCT/DE92/00788

2. 発明の名称

微細な固体粒子で表面をコーティングする方法

3. 特許出願人

住所 ドイツ デー・10553 ベルリン エラスムス  
シュトラッセ 20-24  
名称 アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト  
ミット ベシュレンクテル ハフツング  
国籍 ドイツ

4. 代理人

住所 東京都新宿区四谷4丁目2番5号  
KDビル 〒160 ☎ 03-3350-4841

氏名 非理士 (6313) 伊 藤 武 久  
(外1名)

5. 補正書の提出年月日

1993年11月25日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し(翻訳文)

1 通

請 求 の 範 囲

1. 凝結開始剤として高分子物質を含有する第1の水溶液（予備浸漬溶液）に基材を浸漬すること、  
— (a) 微細な固体粒子、(b) この固体部分の沈着を阻止する界面活性な添加物（界面活性剤）、並びに (c) 溶液自体の目標とした不安定化のための塩類を含み、銅イオンを含まない第2の水溶液に浸漬すること  
を特徴とする微細分割状の固体粒子による基材表面のコーティング方法。
2. 前記基材が、浸漬プロセスの間に水ですすぐれることを特徴とする請求項1の方法。
3. 水が第1及び第2溶液並びにすすぎプロセスにおいて、別の極性溶剤によって部分的又は全体的に代用されることを特徴とする請求項1又は2のいずれか一項の方法。
4. 電子伝導性固体粒子が用いられることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。
5. グラファイト又はカーボンブラックからなる微細分割状の固体粒子が用いられることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。
6. 電子伝導性の固体粒子での基材表面のコーティングが、電解作用による金属メッキのための準備として行われることを特徴



## 特表平7-507000 (12)

とする請求項4又は5のいずれか一項の方法。

7. 高分子物質が、水溶性タンパク質及び多糖類並びにそれらとともに用いられる自然物の群から選択されることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。

8. 高分子物質として、単量体単位 of 双極性特性を有する合成重合体又は重縮合体が用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項の方法。

9. 高分子物質として、陽性乃至陰性電荷を有する高分子電解質又は同時に陽性及び陰性電荷を帯びている化合物（所謂ベタイン）が用いられることを特徴とする請求項1～6の方法。

10. 固体粒子の沈澱を阻止する界面活性剤が、アニオンの、カチオンの、アンビバレントな又は無電荷の界面活性剤から選択されることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。

1.1. 第2溶液に存在する目標とした不安定化のための塩類が1倍、2倍及び3倍に荷電された無機カチオンのハロゲン化物、亜硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、燐酸塩、硫酸塩及び塩素酸塩の中から選択されることを特徴とする請求項1~6の方法。

12. 合成樹脂又は合成樹脂-複合材料からなる基材が用いられることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。

13. 合成樹脂として、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂又はテフロン<sup>®</sup>が、合成樹脂-複合材料として、ガラス樹脂で強化された合成樹脂が用いられることを特徴とする請求項12の方法。

14. 固体粒子が、電解作用による金属メッキに対する使用された電子成分又は導体プレートの穿孔上に施与されることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。

15. 導体プレートとして、複層-導体プレートがコーティングすることを特徴とする請求項14の方法。

16. 基材が、殺菌作用のある基材を含有する予備浸漬溶液に浸漬されることを特徴とする上記請求項のいずれか一項の方法。

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION</span> <span>INVESTIGATING REPORT</span> </div>		International application No. <b>PCT/DE 92/00788</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl. <sup>5</sup> B05D 7/00; C25D 5/54; C23C 18/10 According to International Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Multisearch documents searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. <sup>5</sup> B05D; C25D; C23C; C08J; I05K		
Descriptive searched other than multisearch documents to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 139 233 (IBM CORP.) 2 May 1995 see claims	1,2,4,7-9, 11-13 14
A	EP, A, 0 398 019 (IBM CORP.) 22 November 1990 see page 4, line 48 - line 56; examples	1,2,4,5, 8,10-15
X	US, A, 6 634 619 (LINDSAY) 6 January 1987 see claims	1,2,4,8, 9,11-13
A	US, A, 6 874 477 (PENDLETON) 17 October 1989 (cited in the application) see the whole document	1-5,8-10, 12-15
A	EP, A, 0 200 398 (OLIN HUNT SPECIALTY PRODUCTS) 5 November 1986, see claims 1-3,6-9 & US, A, 4 641 741 (cited in the application) & US, A, 4 684 560 (cited in the application)	1,3-5,9, 10,12-15
*****		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the classification of Doc C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document defining the prior art which is of particular relevance "Y" document defining the prior art which is of particular relevance and which is cited to establish the relevance of a particular claim or other feature of the invention "Z" document defining the prior art which is of particular relevance and which is cited to establish the relevance of a particular claim or other feature of the invention		
"A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "Y" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "Z" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 December 1992 (04.12.92)	15 December 1992 (15.12.92)	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1993)

國際調查報告				
		OE 9200788 SA 64454		
This covers lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as mentioned in the European Patent Office EDP file on the European Patent Office in its use may liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/12/92				
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0139233	02-05-85	JP-C-	1610443	15-07-91
		JP-B-	2035075	15-08-90
		JP-A-	6008335	11-05-85
		US-A-	4554182	19-11-85
EP-A-0398019	22-11-90	US-A-	4969979	13-11-90
		JP-A-	3027587	05-02-91
US-A-4634619	06-01-87	US-A-	4701350	20-10-87
US-A-4874477	17-10-89	None		
EP-A-0200398	05-11-86	US-A-	4619741	28-10-86
		CA-A-	1272594	14-08-90
		CA-A-	1294425	21-01-92
		DE-A-	3680599	12-09-91
		JP-B-	3014914	27-02-91
		JP-A-	62133099	16-06-87
		JP-A-	3207890	11-09-91
		BE-A-	905660	16-02-87
		US-A-	4684560	04-08-87
		US-A-	4724005	09-02-88

I. KLASSENUMMER DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (auf internationale Klassifizierungssysteme und die zugehörigen) "Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation auf der IPC Int.Kl. 5 B05D/00; C25D/54; C23C18/18		
II. RECHERCHIERTE SACHGEGENSTÄNDE Recherchierte (Mindererfindung) Klassifizierungssysteme Int.Kl. 5 B05D ; C25D ; C23C ; C03J H05K Recherchierte ist nicht eine Mindererfindung, sondern eine Verbesserung, wenn diese unter die oben genannten Sachgebiete fällt		
III. ERWÄHNTGE VERÖFFENTLICHUNGEN Art. 1 Zusammenfassung der Veröffentlichung <sup>1)</sup> , wenn erforderlich, unter Angabe der zugehörigen Tabelle Pat. Anspruch Nr. U		
X	EP, A, 0 139 233 (IBM CORP.) 2. Mai 1985 siehe Ansprüche	1, 2, 4, 7-9, 11-13 14
A	EP, A, 0 398 019 (IBM CORP.) 22. November 1990 siehe Seite 4, Zeile 40 - Zeile 56; Beispiele	1, 2, 4, 5, 8, 10-15
X	US, A, 4 634 619 (LINDSAY) 6. Januar 1987 siehe Ansprüche	1, 2, 4, 8, 9, 11-13
<p><sup>1)</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  <sup>a)</sup> "A" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Anmeldung nicht veröffentlicht wurde, sondern nur die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>b)</sup> "B" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>c)</sup> "C" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>d)</sup> "D" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>e)</sup> "E" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>f)</sup> "F" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>g)</sup> "G" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>h)</sup> "H" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>i)</sup> "I" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>j)</sup> "J" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>k)</sup> "K" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>l)</sup> "L" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>m)</sup> "M" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>n)</sup> "N" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>o)</sup> "O" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>p)</sup> "P" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>q)</sup> "Q" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>r)</sup> "R" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>s)</sup> "S" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>t)</sup> "T" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>u)</sup> "U" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>v)</sup> "V" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>w)</sup> "W" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>x)</sup> "X" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>y)</sup> "Y" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.  <sup>z)</sup> "Z" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldesystem auf der Prioritätsbasis veröffentlicht wurde und bei der die Erfindung im wesentlichen Inhalt der Erfindung veröffentlicht wurde.</p>		
IV. BEZUGSNUMMER Datum der Abmeldung der internationalen Recherche 04. DEZEMBER 1992 Abmeldung der internationalen Recherche 15. 12. 92 Unterschrift des Erfinders EUROPAISCHES PATENTAMT M. L. A.		

Formular PCT/ISA/118 (Rev. 1) (Juni 1988)

II. ERWÄHNTGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt I)		
Art. 1	Zusammenfassung der Veröffentlichung, wenn erforderlich, unter Angabe der zugehörigen Tabelle	Pat. Anspruch Nr.
A	US, A, 4 874 477 (PENDLETON) 17. Oktober 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-5, 8-10, 12-15
A	EP, A, 0 200 398 (OLIN HUNT SPECIALTY PRODUCTS) 5. November 1986 siehe Ansprüche 1-3, 6-9 & US, A, 4 619 741 in der Anmeldung erwähnt & US, A, 4 684 560 in der Anmeldung erwähnt	1, 3-5, 9, 10, 12-15

Formular PCT/ISA/118 (Rev. 1) (Juni 1988)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im oben genannten internationalen Recherchegericht angeführten Patentfamilien angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diesen Angaben dienen nur zur Unterstützung und erfüllen keine Gewähr.

04/12/92

Im Recherchegericht angeführtes Patent	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0139233	02-05-85	JP-C- 1610443 JP-B- 2036075 JP-A- 6008395 US-A- 4554182	15-07-91 15-08-90 11-05-85 19-11-85
EP-A-0398019	22-11-90	US-A- 4969979 JP-A- 3027587	13-11-90 05-02-91
US-A-4634619	06-01-87	US-A- 4701350	20-10-87
US-A-4874477	17-10-89	Keine	
EP-A-0200398	05-11-86	US-A- 4619741 CA-A- 1272594 CA-A- 1294425 DE-A- 3680699 JP-B- 3014914 JP-A- 6213309 JP-A- 3207890 BE-A- 905660 US-A- 4684560 US-A- 4724005	28-10-86 14-08-90 21-01-92 12-09-91 27-02-91 16-06-87 11-09-91 16-02-87 04-08-87 09-02-88

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 17/91

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 5 K 3/38		A 7011-4E	
// C 2 3 C 24/00		9445-4K	

(72) 発明者 ガウスマン ハンス・ペーター  
 ドイツ デー・4400 ミュンスター シュ  
 タットローン ヴェーク 33

(72) 発明者 マイヤー ハインリヒ  
 ドイツ デー・1000 ベルリン 39 ビス  
 マルクシュトラッセ 8 ペー